

І.О. Шелюк, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Р.О. Денисюк, І.Б. Стратійчук

УДК 621.794.4:681/682'19/86

І.О. ШЕЛЮК, З.Ф. ТОМАШИК, В.М. ТОМАШИК, Р.О. ДЕНИСЮК, І.Б. СТРАТІЙЧУК

ХІМІЧНЕ ТРАВЛЕННЯ ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІВ GaAs, GaSb, InAs ТА InSb ТРАВІЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ H₂O₂–HBr–ЦИТРАТНА КИСЛОТА

**Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ
Житомирський державний університет ім. Івана Франка**

Досліджено хімічне травлення монокристалів GaAs, GaSb, InAs, InAs (Sn) та InSb у водних розчинах H₂O₂–HBr–цитратна кислота. Побудовано діаграми “склад травника – швидкість травлення” з розмежуванням областей поліруючих, селективних та неполіруючих розчинів, встановлено залежності швидкостей травлення від перемішування і температури травників, вивчено стан поверхні після травлення. Оптимізовано склади поліруючих травників для хіміко-динамічного полірування і селективного травлення вказаних напівпровідникових матеріалів.

Вступ

Проблема хімічного оброблення поверхні напівпровідникових монокристалів і плівок є однією з найактуальніших проблем сучасного напівпровідникового матеріалознавства. Для напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ часто застосовуються розчини елементарного броду в органічних і неорганічних розчинниках (метанол, етанол, бромидна кислота). Такі суміші володіють поліруючими властивостями, але вони характеризуються високими швидкостями розчинення напівпровідників, є нестійкими і токсичними, що перешкоджає широкому їх використанню [1]. Значно простіше з практичної точки зору працювати з галогенвміслючими травниками, де активний галоген (наприклад, бром або іод) в травильному розчині можна отримати в результаті взаємодії вихідних компонентів, а швидкість травлення регулювати введенням в травник органічних кислот або в'язких компонентів

(етиленгліколь, гліцерин тощо).

Різноманітні технологічні задачі викликають необхідність детального вивчення і оптимізації як складу травильних композицій, так і режимів оброблення вказаних напівпровідників. Як правило, до складу поліруючих травильних композицій входять окисники (HNO₃, H₂O₂ та ін.), необхідні для розриву ковалентних зв'язків напівпровідникових матеріалів, та водні розчини неорганічних кислот як компоненти, що легко розчиняють продукти реакцій взаємодії. З цією ж метою в поліруючі травники додають деякі органічні сполуки для утворення добрерозчинних продуктів реакцій у вигляді комплексних сполук [1,2]. Цитратна кислота (C₆H₈O₇) відома як один з найкращих комплексантів, і завдяки їй досить високій в'язкості та малій константі іонізації вдається досягти значного зниження швидкостей травлення напівпровідників [1], що дуже важливо при травленні тонких плівок.

В роботі [3] авторами виявлено, що при хімічному травленні GaAs розчинами HNO_3 – HBr – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ формується дзеркальна поверхня з ямками травлення, що може бути використано для розробки селективних травильних композицій. При застосуванні збагачених на HNO_3 розчинів цієї системи для GaSb його поверхня стає матовою або покривається плівкою темного кольору. Швидкість травлення вказаних зразків в травниках HNO_3 – HBr – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ досягає 200 мкм/хв. Автори [4] дослідили процес хімічного розчинення InAs та InAs (Sn) в розчинах системи HNO_3 – HBr –лактатна кислота. Швидкість травлення досягала 320 мкм/хв для нелегованого та 270 мкм/хв для легованого оловом InAs. Отже, застосування нітратної кислоти як окисника призводить до формування травників з великими швидкостями розчинення, що обмежує області їх застосування.

Найбільший окиснювальний потенціал серед окисників, які застосовуються в при формуванні травильних композицій, має гідроген пероксид [5]. У водних розчинах H_2O_2 проявляє слабкі кислотні властивості, а у поєднанні з галогеноводневими кислотами можна одержати травники з добрими поліруючими властивостями та малими швидкостями травлення. Автори [6] показали, що швидкість розчинення InAs, InAs(Sn), InSb, GaAs та GaSb в бромвиділяючих сумішах на основі розчинів H_2O_2 – HBr знаходиться в межах 0,5–19,0 мкм/хв. В роботах [7,8] наведено результати дослідження хімічної взаємодії InAs, InAs (Sn), InSb та GaAs з розчинами системи H_2O_2 – HBr –органічна (оксалатна, лактатна) кислота. Швидкість хімічного полірування в розчинах вказаних систем становить 0,2–18,0 мкм/хв.

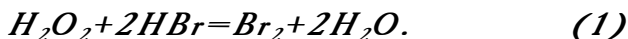
Метою даної роботи є систематичне дослідження характеру хімічного травлення поверхні монокристалів GaAs, GaSb, нелегованого і легованого оловом InAs та InSb з бромвиділяючими травниками H_2O_2 – HBr –цитратна кислота, встановлення лімітуючих стадій процесу розчинення, визначення меж існування поліруючих, неполіруючих і селективних розчинів та розробка і оптимізація на основі отриманих експериментальних даних травильних композицій та технологічних режимів для хіміко-динамічного полірування поверхні монокристалів і плівок цих матеріалів.

Методика експерименту

Для дослідження використовували такі монокристалічні зразки: нелегований GaAs п-типу, [100]; нелегований GaSb неорієнтований; нелегований InAs п-типу орієнтований у напрямку [100]; легований оловом InAs, $n=2,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$, $m=2,6 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{Вс})$, [111]; нелегований InSb п-типу, [211]. Закономірності хімічного травлення цих матеріалів розчинами H_2O_2 – HBr – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ вивчали на установці для хіміко-динамічного полірування (ХДП) з використанням методу диска, що обертається [1],

(при швидкості обертання диска $\gamma=26$ – 120 хв^{-1} та $T=284$ – 303 К). Вихідними речовинами для приготування травильних сумішей були: 40%-на HBr „ос.ч.“, 35%-ний водний розчин H_2O_2 „х.ч.“ та 40%-ний водний розчин $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ „х.ч.“. Перед проведенням експерименту пластини попередньо шліфували абразивними порошками, поступово зменшуючи діаметр зерна абразиву. Далі їх наклеювали неробочою стороною на кварцові підкладки, після чого видаляли з робочої поверхні 100–150 мкм порушеного під час механічного оброблення шару спочатку універсальним для напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$ травником „об.ч.“: $6\text{HNO}_3:10\text{HF}:4\text{H}_2\text{SO}_4$, а потім травником такого складу, в якому виконували подальші дослідження.

Травильні композиції готували безпосередньо перед застосуванням, дотримуючись порядку змішування компонентів і охолоджуючи колбу з травильною сумішшю водою з льодом для уникнення її перегрівання, та витримували 120 хв для встановлення в розчині хімічної рівноваги та припинення газовиділення, що проходить між вихідними компонентами травників згідно з реакцією:



В залежності від величини співвідношення $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{HBr}]$ утворений Br_2 може або розчинятися в надлишку HBr , формуючи травильні композиції, подібні за своїми властивостями і складом до розчинів Br_2 – HBr , або співіснувати у вільному стані разом з надлишком H_2O_2 . Хімічна взаємодія за реакцією (1) між вихідними компонентами використаних нами концентрацій протікає практично повністю, якщо вміст H_2O_2 у суміші складає 22,6 об.%. При меншому вмісті H_2O_2 , тобто при надлишку HBr , бром, який виділяється в процесі взаємодії, зв'язується з HBr у розчині практично повністю, оскільки мають місце наступні реакції [1]:



При змішуванні з кислотами молекули H_2O_2 розкладаються з бурхливим виділенням газових бульбашок [1]. Цей процес протікає протягом тривалого часу. Застосування травника для хімічного полірування напівпровідникових пластин в момент газовиділення призводить до того, що газоподібні продукти інтенсивно перемішують рідину біля реакційної поверхні, створюючи при цьому несприятливі гідродинамічні умови підвищеної турбулентності. В результаті одні ділянки поверхні зразків травляться з більшою, інші — з меншою швидкістю, що і сприяє утворенню ямкоподібного рельєфу — „лимонной корки“ — замість рівної, одно-

рідної і гладкої дзеркальної поверхні. З метою уникнення появи дефектів на поверхні зразків, які піддають поліруванню, травники на основі H_2O_2 після їх приготування витримують впродовж певного часу, або проводять додаткове дегазування розчину.

Після закінчення процесу травлення зразки швидко вилучали із травильної суміші і одразу промивали спочатку в 0,05 М водному розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для повного видалення залишків травника, потім декілька разів великою кількістю дистильованої води і висушували в потоці сухого повітря.

Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення за допомогою багатообертового індикатора ІМІПІ з точністю $\pm 0,5$ мкм, причому одночасно розчиняли 2–5 зразків. Вимірювання здійснювали на зразках площею поверхні 0,5–0,6 см² та товщиною 2,0–2,5 мм. Мікроструктуру поверхонь після травлення фотографували на мікроскопі ZEISS JENATECH-INSPECTION з відеокамерою при збільшенні від 25х до 1600х, а шорсткість вимірювали на приладі DEKTAK 3030 AUTO II.

Результати та їх обговорення

Для вивчення процесів хімічного травлення GaAs , GaSb , InAs , $\text{InAs}(\text{Sn})$ та InSb водними розчинами H_2O_2 – HBr –цитратна кислота був обраний концентраційний інтервал, обмежений трикутником ABC при об'ємному співвідношенні H_2O_2 : HBr : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ у вершинах A , B , C відпові-

дно: $A - 2:98:0$; $B - 10:30:60$; $C - 10:90:0$. За результатами виконаних експериментальних вимірювань з використанням математичного планування експерименту на симплексі [9] при 297 К та швидкості обертання диска $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$ побудовано діаграми "склад травника – швидкість травлення" і встановлено межі існування поліруючих, селективних і неполіруючих травників.

На рис. 1 надані концентраційні залежності швидкості розчинення GaAs , GaSb , InAs , $\text{InAs}(\text{Sn})$ та InSb в травильних композиціях H_2O_2 – HBr – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Як видно з рисунка, швидкість розчинення напівпровідникових матеріалів невелика і становить від 2 до 10 мкм/хв, причому збільшення концентрації гідроген пероксиду (кут C) в травильній суміші призводить до зростання швидкості травлення. Мінімальні швидкості розчинення спостерігаються в травниках, які збагачені бромидною та цитратною кислотою (кути A і B). При цьому спостерігається деяка відмінність у характері хімічного розчинення арсенідів $A^{\text{III}}\text{As}$ і стибідів $A^{\text{III}}\text{Sb}$, що, ймовірно, проявляється завдяки значному впливу аніонної підґратки цих матеріалів: хоча швидкості їх травлення майже однакові і перебувають в межах 2–10 мкм/хв, проте розміри і розташування областей поліруючих розчинів на діаграмах відрізняються.

Так, для арсенідів галію та індію більшу частину дослідженого концентраційного інтервалу розчинів займають поліруючі суміші (область I на рис. 1, а, в, г) (відповідні склади наведено в таблиці

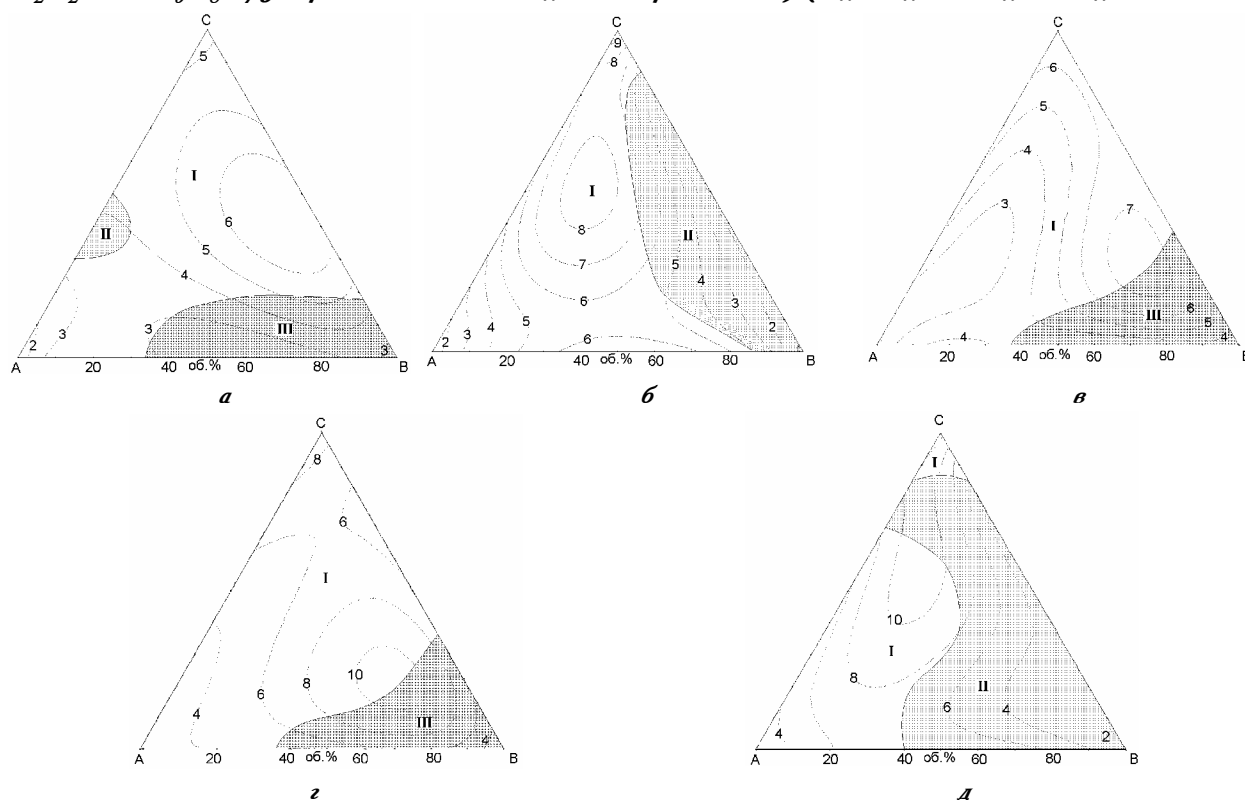


Рис. 1. Концентраційні залежності швидкостей травлення, мкм/хв: ($T=297 \text{ K}$, $\gamma=86 \text{ хв}^{-1}$) GaAs (а), GaSb (б), InAs (в), $\text{InAs}(\text{Sn})$ (г) та InSb (д) при об'ємному співвідношенні H_2O_2 : HBr : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ у вершинах A , B , C відповідно: $A - 2:98:0$; $B - 10:30:60$; $C - 10:90:0$ (I – поліруючі, II – неполіруючі, III – селективні розчини)

ця). Для полірування GaAs можна використовувати розчини, об. %: (2–10) H_2O_2 : (38–98) HBr : (0–52) $C_6H_8O_7$ (рис. 1, а), а для InAs та InAs (Sn) (рис. 1, в, г) склади, обмежені концентраціями, об. %: (2–10) H_2O_2 : (52–98) HBr : (0–38) $C_6H_8O_7$. Максимально насичені водним розчином $C_6H_8O_7$ суміші, що містять, об. %: (5–10) H_2O_2 : (30–73) HBr : (22–60) $C_6H_8O_7$ (область III на рис. 1, а, в, г), формують на полірованій поверхні ямки травлення із швидкістю 3–5 мкм/хв для GaAs, 4–7 мкм/хв для InAs та 4–10 мкм/хв для InAs (Sn). На рис. 2 наведено мікроструктуру поверхні зразків InAs та InAs (Sn) після оброблення розчином складу, об. %: 10 H_2O_2 : 30 HBr : 60 $C_6H_8O_7$. Як видно з рис. 1, в, г та таблиці, легування арсеніду індію оловом призводить до невеликого збільшення швидкостей розчинення, але при цьому не впливає на розмір областей поліруючих і селективних травників та характер хімічного травлення.

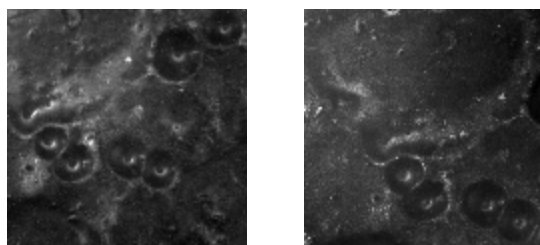


Рис. 2. Мікроструктура поверхні InAs (а) та InAs (Sn) (б) після травлення в розчині складу 10 об. % H_2O_2 + 30 об. % HBr + 60 об. % $C_6H_8O_7$

На відміну від арсенідів для стибідів галію і індію на діаграмах виявлено існування значних областей неполіруючих розчинів, що збагачені на H_2O_2 та $C_6H_8O_7$ і розташовані вздовж сторони СВ, причому для InSb вони займають більшу частину всього концентраційного інтервалу. Ці травильні суміші, що містять, об. %: (7–10) H_2O_2 : (30–84) HBr : (9–60) $C_6H_8O_7$ для GaSb та (5–10) H_2O_2 : (30–95) HBr : (0–60) $C_6H_8O_7$ для InSb утворюють білі плівки на поверхні цих матеріалів (область II на рис. 1, б, д). Для полірування GaSb можна використовувати розчини, об. %: (2–10) H_2O_2 : (38–98) HBr : (0–52) $C_6H_8O_7$ (область I на рис. 1, б). Поліруючі травильні композиції для InSb формуються сумішами з двох кон-

центраційних областей (рис. 1, д): перша область містить максимальну кількість H_2O_2 і обмежена концентраціями, об. %: (9–10) H_2O_2 : (82–91) HBr : (0–8) $C_6H_8O_7$, а друга область – з максимальною кількістю HBr , обмежена складами, об. %: (2–8) H_2O_2 : (71–98) HBr : (0–21) $C_6H_8O_7$.

З метою визначення процесів, які протікають під час розчинення GaAs, GaSb, InAs, InAs (Sn) та InSb в травильних композиціях H_2O_2 – HBr –цитратна кислота було досліджено залежність швидкості розчинення (v) кристалів від швидкості обертання диска (γ) в координатах v^{-1} – $\gamma^{-1/2}$ (рис. 3) та температури у координатах $\ln v$ – $10^3/T$ (рис. 4) в поліруючому розчині складу, об. %: 4 H_2O_2 : 81 HBr : 15 $C_6H_8O_7$.

Аналізуючи отримані графічні залежності та використовуючи наведені в [1,5] загальні закономірності процесів розчинення поверхні напівпровідників, можна зробити висновок, що процес травлення монокристалів GaSb, InAs, InAs (Sn) та InSb відбувається за лімітуванням дифузійних стадій, оскільки відповідні прямі можна екстраполювати в початок координат (рис. 3, криві 2–5). Розчинення GaAs відбувається за змішаним механізмом, оскільки відповідна пряма відтинає відрізок на осі ординат (рис. 3, крива 1). Результати дослідження температурних залежностей (рис. 4) підтверджують переважання дифузійних стадій в лімітуванні процесів розчинення досліджуваних напівпровідників, оскільки відповідні значення уявних енергій активації знаходиться в інтервалі 2–20 кДж/моль, що характерно для процесів, лімітованих дифузійними стадіями.

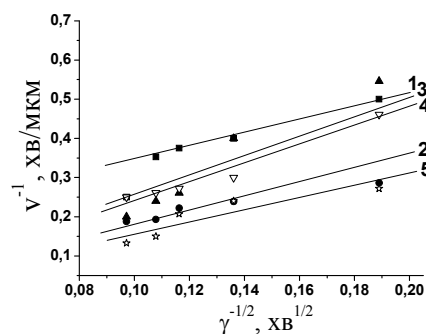


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення, мкм/хв: GaAs (1), GaSb (2), InAs (3), InAs (Sn) (4), InSb (5) від швидкості обертання диска в розчинах H_2O_2 – HBr –цитратна кислота ($T=293$ К)

Склади поліруючих композицій системи H_2O_2 – HBr –цитратна кислота для монокристалів GaAs, GaSb, InAs, InAs(Sn) та InSb ($T=297$ К, $\gamma=86$ хв⁻¹)

Напівпровідник	Склад травника, об. %	Швидкість травлення, мкм/хв
GaAs	(2–10) H_2O_2 : (38–98) HBr : (0–52) $C_6H_8O_7$	2–6
GaSb	(2–10) H_2O_2 : (38–98) HBr : (0–52) $C_6H_8O_7$	2–10
InAs	(2–10) H_2O_2 : (52–98) HBr : (0–38) $C_6H_8O_7$	2–7
InAs(Sn)	(2–10) H_2O_2 : (52–98) HBr : (0–38) $C_6H_8O_7$	3–10
InSb	(2–8) H_2O_2 : (71–98) HBr : (0–21) $C_6H_8O_7$ (9–10) H_2O_2 : (82–91) HBr : (0–8) $C_6H_8O_7$	2–12

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

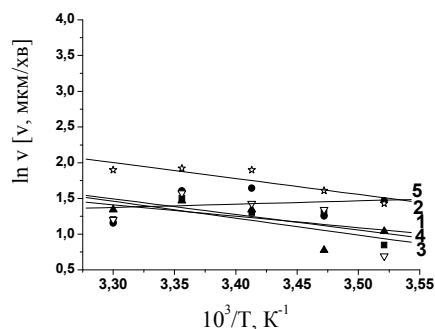


Рис. 4. Залежність швидкості розчинення, мкм/хв: GaAs (1), GaSb (2), InAs (3), InAs (Sn) (4), InSb (5) від температури в розчинах H_2O_2 –HBr–цитратна кислота ($\gamma=86$ хв⁻¹)

За результатами досліджень оптимізовано склади повільних поліруючих композицій H_2O_2 –HBr– $C_6H_8O_7$ для оброблення поверхні напівпровідникових монокристалів GaAs, GaSb, InAs, InAs (Sn) та InSb із швидкістю ХДП в межах 2–12 мкм/хв.

Висновки

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено характер хімічного травлення поверхні монокристалів GaAs, GaSb, InAs, InAs (Sn) та InSb в розчинах системи H_2O_2 –HBr–цитратна кислота. Побудовано діаграми “склад травника – швидкість травлення” та встановлено, що процес розчинення вказаних напівпровідників визначається переважно дифузійними стадіями. Виявлено, що при збільшенні вмісту H_2O_2 в складі травників швидкості травлення матеріалів зростають, а в розчинах, які насичені органічним розчинником, зменшуються. Визначено концентраційні межі розчинів і оптимізовано їх склади для хіміко-динамічного полірування та селективного травлення досліджуваних матеріалів.

1. Луфт Б.Д., Перевошиков В.А., Возмилова Л.Н. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. – М.: Радио и связь, 1982. – 136 с.

2. Papis-Polakowska E. Surface treatments of GaSb and related materials for the processing of mid-infrared semiconductor devices // Electron Technology – Internet J. – 2005/2006. – Vol.37/38. – № 4. – P.1-34.

3. Хімічна взаємодія GaAs та GaSb з травильними композиціями систем HNO_3 –HBr–оксалатна (тартратна, цитратна) кислота / О.С. Чернюк, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, В.І. Гриців // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 5. – С.194-198.

4. Кусяк Н.В., Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Взаимодействие нелегированного и легированного оловом InAs с растворами системы HNO_3 –HBr– $CH_3CH(OH)COOH$ // Неорг. материалы. – 2004. – Т.40. – № 10. – С.1159-1162.

5. Перевошиков В.А. Процессы Химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высококичистые вещества. – 1995. – № 2. – С.5-29.

6. Томашик З.Ф., Кусяк Н.В., Томашик В.Н. Химическое травление InAs, InSb и GaAs в растворах системы H_2O_2 –HBr // Неорг. материалы. – 2002. – Т.38. – № 5. – С.535-538.

7. Кусяк Н.В. Взаємодія InAs, InSb та GaAs з бром-виділяючими травильними композиціями: Дис...канд. хім. наук: 02.00.01. – Житомир, 2002. – 211 с.

8. Кусяк Н.В., Томашик З.Ф., Томашик В.М. Рідкофазне травлення антимоніду індію бромвиділяючими розчинами систем H_2O_2 –HBr–органічна кислота // Нові технології. – 2005. – Т.9. – № 3. – С.12-16.

9. Томашик В.Н., Сава А.А. Применение математического планирования эксперимента для жидкостного травления полупроводников // Заводская лаб. – 1987. – Т.53. – № 7. – С.65.

Надійшла до редакції 21.10.2010